

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-051705

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

B01J 29/068

B01D 53/94

B01J 20/06

B01J 29/44

(21)Application number : 10-226269

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.08.1998

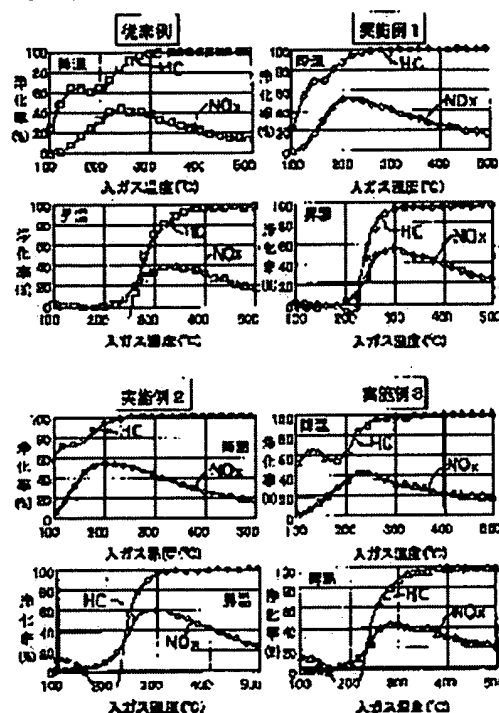
(72)Inventor : TAKADA TOSHIHIRO

## (54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the durability of NOx removal rate by preventing the formation of a sulfate in the pores of zeolite.

SOLUTION: This catalyst for the purification of exhaust gas is composed of a carrier comprising a zeolite having an Si to Al molar ratio of  $\leq 150$  and a metal oxide carrier, an oxygen occlusion-discharge material and a noble metal carried on at least the carrier outside the pores of the zeolite. Since the noble metal is not carried in the pores of the zeolite, the formation of a sulfate in the pores is prevented and the blocking of the pores due to the sulfate is also prevented. Therefore, the HC adsorbing ability is highly maintained even after use over a long period of time and NOx removing ability is enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3431507

[Date of registration] 23.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-51705  
(P2000-51705A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 29/068	Z A B	B 0 1 J 29/068	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		20/06	C 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/06		29/44	A 4 G 0 6 9
29/44		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226269

(22) 出願日 平成10年8月10日 (1998.8.10)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 高田 登志広

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

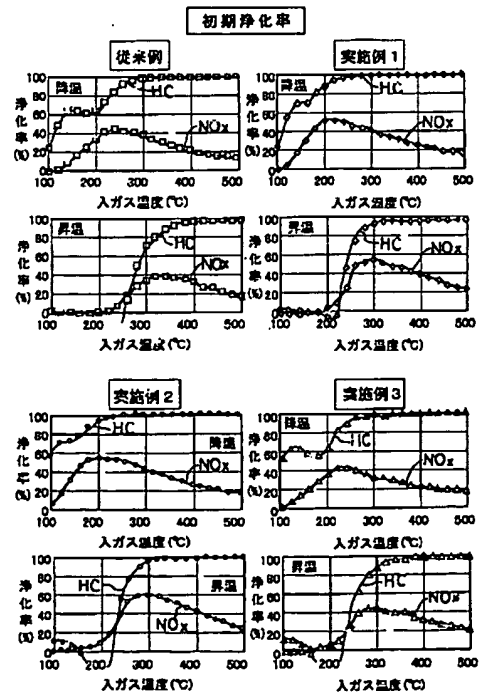
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ゼオライトの細孔内におけるサルフェートの生成を防止することでNO<sub>x</sub>浄化率の耐久性を向上させる。

【解決手段】モル比 (Si/Al) が 150以下のゼオライトと金属酸化物担体とよりなる担体と、酸素吸蔵放出材と、少なくとも担体に担持された貴金属とからなり、貴金属はゼオライトの細孔外に担持された構成とした。ゼオライトの細孔内に貴金属が担持されていないので、細孔内におけるサルフェートの生成が防止され、サルフェートによる細孔の閉塞も防止される。したがって耐久後もHCの吸着能が高く維持され、NO<sub>x</sub>浄化能が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムに対する珪素のモル比 (Si/Al) が 150以下のゼオライトと金属酸化物担体とよくなる担体と、酸素吸蔵放出材と、少なくとも該担体に担持された貴金属とからなり、該貴金属は該ゼオライトの細孔外に担持されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記酸素吸蔵放出材はセリウムに対するジルコニウムのモル比 (Zr/Ce) が1以下のセリアージルコニア複合酸化物からなり、セリア分が前記ゼオライトに対して2～45重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 ゼオライトと、該ゼオライトに担持された貴金属とからなる排ガス浄化用触媒の製造方法において、該ゼオライトの細孔径より大きな分子径を有する貴金属化合物を用いて該貴金属を担持することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車の排気系などに用いられて排ガス中の有害成分を浄化する排ガス浄化用触媒とその製造方法に関し、詳しくは排ガス中のHC及び $\text{NO}_x$ を効率よく浄化できる触媒とその製造方法に関する。また本発明の排ガス浄化用触媒は、燃料混合気とともに炭化水素をシリンダ内に供給して燃焼させる方式（コモンレール）のエンジンに用いて好適である。

## 【0002】

【従来の技術】従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、理論空燃比（ストイキ）において排ガス中のCO及びHCの酸化と $\text{NO}_x$ の還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金（Pt）、ロジウム（Rh）などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】一方、酸化セリウム（セリア）は酸素を吸蔵・放出する作用を有するため酸素吸蔵放出材として知られ、助触媒として広く用いられている。また高温での使用時に比表面積が低下して酸素吸蔵放出能が低下するのを防止するために、セリアにジルコニアあるいはセリウムを除く希土類元素の酸化物などを固溶させたものも用いられることも行われている。

【0004】例えば三元触媒は、空気／燃料（A/F）比をほぼ理論空燃比に制御した状態で用いられるが、過渡域では空燃比が理論空燃比からずれる場合がある。このような場合にセリアなどの酸素吸蔵放出材を含む触媒を用いれば、その酸素吸蔵・放出作用により空燃比を理論空燃比に近く制御することができ、空燃比の幅（ウィンドウ）が広がり浄化性能が向上する。また酸素分圧がほぼ一定に調整されるため、触媒成分である貴金属の粒

成長が防止されるという効果も有している。

【0005】このような触媒として、例えば特開平8-155302号公報には、貴金属と平均粒径5～100nmのセリアとを多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。このようにセリアを微粒子として高分散で担持することで、表面積の増大により高い酸素吸蔵放出能が発現される。そしてセリアージルコニア複合酸化物として担持することで、高温時における表面積の増大が抑制され、耐久性が向上する。

【0006】一方、 $\text{NO}_x$ を選択的に還元して浄化する $\text{NO}_x$ 選択還元型の排ガス浄化用触媒として、ゼオライトに貴金属を担持してなるディーゼル排ガス浄化用触媒が知られている。ゼオライトは酸点が多く酸性質であるためHCの吸着能に優れ、排ガス中のHCを吸着する。したがって、酸素過剰雰囲気中の排ガス中であっても触媒近傍はHCが多いストイキ〜リッチ雰囲気となり、担持された貴金属の触媒作用により、ゼオライトから放出されたHCと $\text{NO}_x$ とが反応して $\text{NO}_x$ が還元浄化される。また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の小さなゼオライトはイオン交換サイトが多く高いHC吸着能を示すため、これに貴金属を担持した触媒はHC吸着能及び $\text{NO}_x$ 浄化能に優れている。

【0007】したがってセリアなどの酸素吸蔵放出材とゼオライトの両方をもつ排ガス浄化用触媒が想起され、例えば特開平9-155192号公報には、ゼオライトと酸素吸蔵放出材とを含む担体と、その担体に担持された貴金属と、を含んでなる排ガス浄化用触媒が例示されている。このような触媒では、酸素吸蔵放出材は低温域で排ガス中に過剰に含まれる酸素を吸蔵する。そして昇温時に酸素吸蔵放出材から酸素が放出される。放出された酸素は活性が高いため、ゼオライトに吸着されたHCと反応してHCを活性化させる。この活性化されたHCは反応性が高く、低温域においても $\text{NO}_x$ と反応して $\text{NO}_x$ を還元浄化すると考えられ、これにより低温域における $\text{NO}_x$ 浄化能が向上する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところがゼオライトの細孔内に貴金属が担持されていると、排ガス中に含まれる $\text{SO}_2$ が細孔内でさらに酸化されてサルフェートが生成し、そのサルフェートによって貴金属の活性が失活する被毒が生じるという不具合があることが明らかとなった。またサルフェートによって細孔が閉塞され、細孔へのHCの吸着が困難となるという問題も生じる。さらに、HCの酸化反応の反応熱によりゼオライトへのHCの吸着が阻害される。そしてこれらの問題が生じる結果、触媒の耐久性が低下するという問題があった。

【0009】またゼオライトと酸素吸蔵放出材とが共存する触媒においては、ゼオライトが多い場合には吸着したHCの脱離による貴金属近傍の局所リッチ化を抑制することが困難となり、貴金属によるHCの酸化反応が生じにくくなって結果的に $\text{NO}_x$ 浄化能も低下する。また酸素吸

蔵放出材が多い場合には、ゼオライトが少なくなつてHC吸着能が低下するため、充分な $\text{NO}_x$ 浄化能を確保することが困難となる。さらに、これらの反応はそれぞれ温度依存性を示し、かつその活性温度も異なっている。

【0010】すなわちゼオライトと酸素吸蔵放出材の両方をもつ触媒においては、そのバランスを調整するのがきわめて困難であり、両者の特性を両方とも十分に発現させることは困難であった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 $\text{Si}/\text{Al}$ 比の小さなゼオライトを用いてHC吸着能を高くするとともに、ゼオライトの細孔内におけるサルフェートの生成を防止することを主たる目的とする。また本発明のもう一つの目的は、局所リッチ化の抑制とHC吸着能の確保の両性能を共に満足させ、これにより $\text{NO}_x$ 浄化能を向上させることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、アルミニウムに対する珪素のモル比( $\text{Si}/\text{Al}$ )が150以下のゼオライトと金属酸化物担体とよりなる担体と、酸素吸蔵放出材と、少なくとも該担体に担持された貴金属とからなり、貴金属はゼオライトの細孔外に担持されていることにある。

【0012】請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において酸素吸蔵放出材はセリウムに対するジルコニウムのモル比( $\text{Zr}/\text{Ce}$ )が1以下のセリア-ジルコニア複合酸化物からなり、セリア分がゼオライトに対して2～45重量%の範囲であることにある。請求項3に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、ゼオライトと、ゼオライトに担持された貴金属とからなる排ガス浄化用触媒の製造方法において、ゼオライトの細孔径より大きな分子径を有する貴金属化合物を用いて貴金属を担持することにある。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化用触媒では、モル比( $\text{Si}/\text{Al}$ )が150以下のゼオライトを用いている。このようにモル比( $\text{Si}/\text{Al}$ )が150以下のゼオライトは、酸点が多くHCの吸着能にきわめて優れている。モル比( $\text{Si}/\text{Al}$ )が150を超えるゼオライトでは、HCの吸着能が低く $\text{NO}_x$ 浄化能も低くなってしまう。

【0014】このようなゼオライトとしては、モルデナイト、ZSM-5、Y型ゼオライト、フェリエライト、ゼオライト $\beta$ などの天然又は合成ゼオライトを用いることができる。これらから選ばれた単独種類を用いてもよいし、複数種類を混合して用いることもできる。貴金属は、少なくとも上記ゼオライトと金属酸化物担体とからなる担体に担持されている。そして本発明の排ガス浄化用触媒では、貴金属はゼオライトの細孔外に担持された構成としている。これにより細孔内におけるサルフェートの生成が防止されるため、細孔の閉塞によるHCの吸着

性の低下が防止され、かつ貴金属の活性低下も抑制されるため、 $\text{NO}_x$ 浄化能が向上しその耐久性も向上する。

【0015】しかしゼオライトは貴金属の担持性が高いとはいえず、しかも貴金属を細孔外に担持するだけでは担持される部分の面積が小さいため、排ガスの浄化に必要な量の貴金属を担持することが困難となる。そこで本発明の排ガス浄化用触媒では、ゼオライトに加えて金属酸化物担体を用いている。この金属酸化物担体により、貴金属の担持量を確保することができる。この金属酸化物担体としては、チタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種から選ぶことが好ましい。アルミナは $\text{SO}_x$ を吸着しやすく、硫黄被毒により活性が低下する場合があるので好ましくない。

【0016】また、貴金属には雰囲気中存在する酸素が吸着されるため、貴金属表面が酸素によって覆われて活性が低下するという酸素被毒が生じる。しかしチタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも一種よりなる金属酸化物担体に貴金属を担持すると、アルミナに担持した場合に比べて酸素被毒が抑制されるという効果があることが明らかとなった。したがって金属酸化物担体に貴金属を担持すれば、酸素被毒による活性の低下が抑制され、高い耐久性が発現される。

【0017】この金属酸化物担体のゼオライトに対する混合割合は、重量比で金属酸化物担体/ゼオライト=1/10～3/1の範囲が望ましい。金属酸化物担体の割合がこの範囲より少ないと貴金属の担持量が不充分となり、金属酸化物担体の割合がこの範囲より多くなるとHC吸着能が低くなるため充分な $\text{NO}_x$ 浄化能が得られない。酸素吸蔵放出材は、ゼオライトからのHCの放出によりリッチ雰囲気となった触媒表面を酸素の放出によりストイキに近づける作用を奏する。これにより局所リッチ化を抑制することができ、HCの酸化反応が引き起こされ易くなるため $\text{NO}_x$ 浄化能が向上する。また貴金属表面における $\text{NO}$ の $\text{NO}_2$ への酸化が促進され、HCとの反応が起こり易くなることで $\text{NO}_x$ 浄化能が向上する。

【0018】この酸素吸蔵放出材は、担体の一部として構成してもよいし、ゼオライトと金属酸化物担体とよりなる担体に担持した構成とすることもできる。また酸素吸蔵放出材表面に貴金属を担持することも好ましい。これにより上記作用が円滑に行われ、 $\text{NO}_x$ 浄化能が一層向上する。また貴金属の担持により酸素放出速度が向上するという作用も奏される。

【0019】この酸素吸蔵放出材としては、セリア( $\text{CeO}_2$ )、 $\text{PrO}_3$ などの希土類金属酸化物、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ などの遷移金属酸化物などを用いることができる。また、ジルコニアを固溶させることで安定化されたセリアを用いることも好ましい。ジルコニアで安定化されたセリア-ジルコニア複合酸化物は、モル比( $\text{Zr}/\text{Ce}$ )が $\text{Zr}/\text{Ce} \leq 1$ のものは酸素放出能が高いものの硫黄被毒し易く、 $\text{Zr}/\text{Ce} > 1$ のものは硫黄被毒には耐性があ

るが酸素放出能が低いという特性がある。そこで、 $Zr/Ce \leq 1$  のセリアージルコニア複合酸化物を、セリア分がゼオライトに対して2~45重量%の範囲で用いることが望ましい。このようにすれば、高い酸素放出能を確保できるとともに、局所リッチ化の抑制とHC吸着能の確保の両性能が共に満足され、これにより $NO_x$  浄化能が一層向上する。

【0020】貴金属としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)などを単独であるいは複数種類組み合わせ用いることができる。また場合によっては、鉄、コバルト、ニッケルなどの卑金属を併用することもできる。この貴金属は、ゼオライトの細孔外、金属酸化物担体及び酸素吸蔵放出材のいずれに担持されていてもよい。また貴金属の担持量は、触媒1リットル当たり0.05~20gの範囲で適宜選択することができる。

【0021】また本発明の製造方法では、ゼオライトと、ゼオライトに担持された貴金属とからなる排ガス浄化用触媒の製造方法において、ゼオライトの細孔径より大きな分子径を有する貴金属化合物を用いて貴金属を担持している。したがって貴金属化合物はゼオライトの細孔内に入るのが困難となり、貴金属はゼオライトの細孔外に担持されるため、本発明の排ガス浄化用触媒を容易かつ確実に製造することができる。

【0022】ゼオライトの細孔は0.4~1nm以下であるので、0.6nmを超える分子径の貴金属化合物で溶液とすることができるものであれば用いることができる。このような貴金属化合物としては、コロイド、複核錯体塩、大配位子錯体などがあり、例えばヘキサアンミン白金水酸塩(分子径0.6~0.7nm)、白金コロイド(コロイド粒径2~4nm)などを用いることができる。そして、これらの貴金属化合物の溶液を用いてゼオライト粉末に含浸させそれを焼成する粉末担持法、あるいはゼオライトからなるコート層をもつハニカム担体を用い、上記溶液を吸水させそれを焼成する含浸担持法などにより貴金属を担持することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 市販のZSM-5粉末( $Si/Al$ 比=40、細孔径0.55nm) 100重量部と、シリカ粉末50重量部と、セリアージルコニア複合酸化物( $Zr/Ce = 1/4$ )粉末10重量部と、シリカゾル 170重量部(固形分で65重量部)と、純水70重量部を混合してスラリーを調製した。

【0024】コーディエライト製のハニカム担体基材(直径35mm、長さ50mm)を用意し、上記スラリー中に浸

漬後引き上げて乾燥・焼成してコート層を担体基材1リットル当たり200g形成した。そして所定濃度のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液(分子径0.6~0.7nm)の所定量をコート層に含浸させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、ハニカム担体基材1リットルに対して2gである。

【0025】(実施例2) 実施例1と同様に調製されたコート層をもつハニカム担体基材を用意し、所定濃度の白金コロイド水溶液(コロイド粒径2nm)の所定量をコート層に含浸させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、ハニカム担体基材1リットルに対して2gである。

【0026】(実施例3) 実施例1と同様のシリカ粉末45重量部と、濃度4重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 100重量部を混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は8.8重量%である。

【0027】次に、上記で得られたPt担持シリカ粉末50重量部と、市販のZSM-5粉末( $Si/Al$ 比=40、細孔径0.55nm) 100重量部と、セリアージルコニア複合酸化物( $Zr/Ce = 1/4$ )粉末10重量部と、シリカゾル 170重量部(固形分で65重量部)と、純水 170重量部を混合してスラリーを調製し、実施例1と同様にしてハニカム担体基材表面にコート層を形成した。Ptの担持量は、ハニカム担体基材1リットルに対して2gである。

【0028】(従来例) 実施例1と同様に調製されたコート層をもつハニカム担体基材を用意し、所定濃度のテトラアンミン白金水酸塩水溶液(分子径0.6~0.7nm)の所定量をコート層に含浸させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、ハニカム担体基材1リットルに対して2gである。

【0029】(評価試験) 上記したそれぞれのハニカム触媒を評価装置に配置し、表1に示すモデルガスを流通させ、入りガス温度が100~500℃の範囲におけるHCと $NO_x$ の初期浄化率を昇温時と降温時でそれぞれ測定した。結果を図1に示す。またそれぞれのハニカム触媒を評価装置に配置し、表1に示すモデルガスを流量38L/分、触媒入りガス温度が400℃、650℃及び850℃になるようにそれぞれ調整して、それぞれ3時間の耐久試験を行った。そして初期浄化率と同様にしてHCと $NO_x$ の耐久後浄化率を測定し、結果を図2~4に示す。

【0030】

【表1】

	HC (ppmC)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	SO <sub>x</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub>
モデルガス	2000	150	6.7	300	5	300	10	残部

図1より、各実施例の排ガス浄化用触媒は昇温時及び降温時ともに従来例に比べて初期のNO<sub>x</sub> 浄化率が向上していることがわかる。また図2～4より、耐久試験後のNO<sub>x</sub> 浄化率も実施例の方が従来例より向上し、耐久性に優れている。これは、Ptの担持時に分子径の大きな白金化合物を用いてPtをゼオライトの細孔外に担持した効果であることが明らかである。

【0031】なお実施例3の触媒は、実施例1及び実施例2の触媒に比較してNO<sub>x</sub> 浄化率が低い。これから、Ptをシリカ粉末に担持してからゼオライトに混合するより、混合粉末からなるコート層にPtを含浸担持する方が好ましいことがわかる。

【0032】

【発明の効果】すなわち請求項1に記載の排ガス浄化用触媒によれば、細孔の閉塞によるHCの吸着性の低下が防止され、かつ貴金属の活性低下も抑制されるため、NO<sub>x</sub> 浄化性能の耐久性にきわめて優れ長期間安定してNO<sub>x</sub> を浄化することができる。また請求項2に記載の排ガス浄

化用触媒によれば、高い酸素放出能を確保できるとともに、局所リッチ化の抑制とHC吸着能の確保の両性能が共に満足され、これによりNO<sub>x</sub> 浄化能がいっそう向上する。

【0033】そして請求項3に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、ゼオライトの細孔内に貴金属が担持されるのを確実に防止することができ、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒を容易にかつ確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

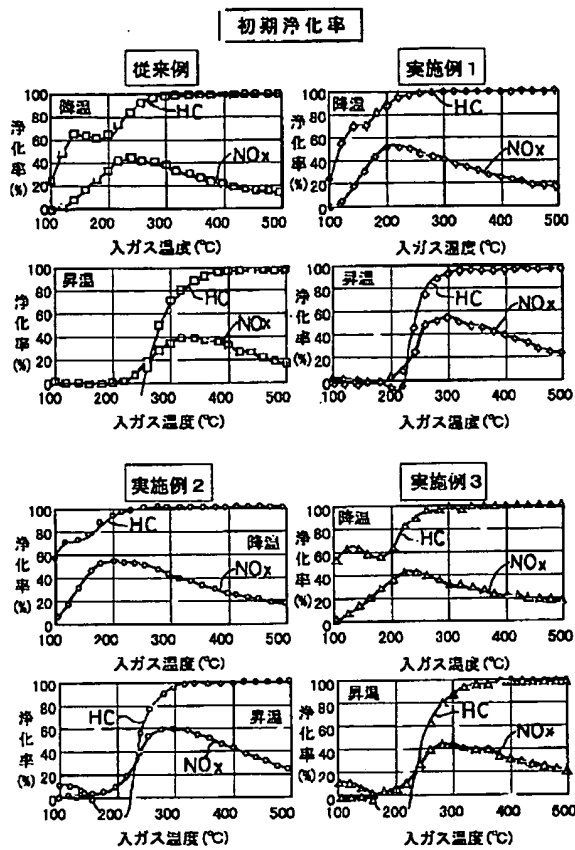
【図1】実施例及び従来例の排ガス浄化用触媒の初期浄化率を示すグラフである。

【図2】実施例及び従来例の排ガス浄化用触媒の 400℃で耐久試験を行った後の浄化率を示すグラフである。

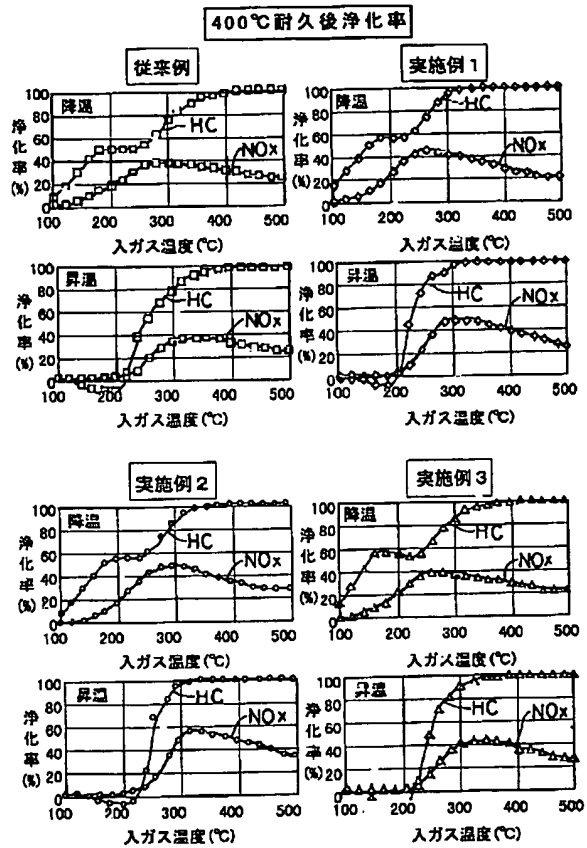
【図3】実施例及び従来例の排ガス浄化用触媒の 650℃で耐久試験を行った後の浄化率を示すグラフである。

【図4】実施例及び従来例の排ガス浄化用触媒の 800℃で耐久試験を行った後の浄化率を示すグラフである。

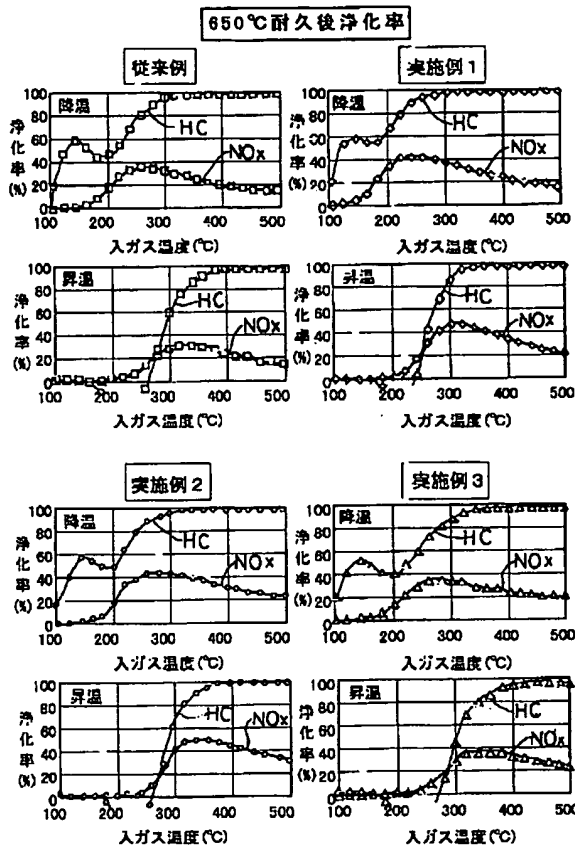
【図1】



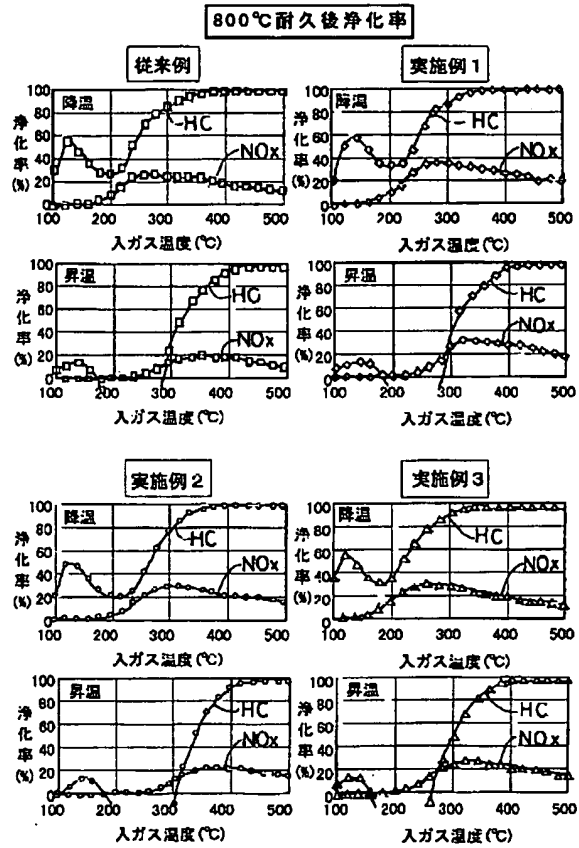
【図2】



【図3】



【図4】





フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA18 AB02 AB03 BA06X

BA07Y BA08X BA09X BA11X

BA13X BA19X BA30X BA41X

BA42X BB02 BB17 BC01

CA01 CA03 CC51 DA01 DA02

DA03 DA06 DA08 DA11 EA04

4G066 AA12B AA15B AA22C AA23B

AA23C AA26B AA27B AA61C

AA80C BA05 BA07 BA23

CA37 DA02 FA03 FA12 FA15

4G069 AA01 AA03 AA08 AA12 BA02B

BA05A BA05B BA07A BA07B

BA13B BB02A BB02B BB04A

BB04B BB06A BB06B BC43A

BC43B BC69A BC75B CA03

CA09 DA05 EA19 EB14Y

EB19 EC12Y EC28 ED07

FA01 FA02 FA06 FB14 FB15

FB30 ZA01A ZA11B ZC04